✓ *Séquence 6*

Cinétique Chimique

Plan du cours

Chapitre I - Généralités

1 - Définitions
2 - Vitesse de réaction
3 - Influence de la température

Chapitre II - Cinétique formelle

1 - Réactions d'ordres globaux simples
2 - Réactions sans ordres

Chapitre III - Étude expérimentale de la cinétique

1 - Méthodes chimiques
2 - Méthodes physiques
3 - Détermination des ordres
4 - Énergie d'activation
5 - Exemple

Chapitre IV - Mécanismes réactionnels

1 - Rappels
2 - Élaboration d'un mécanisme
3 - Détermination de la vitesse
4 - Exemples de réactions complexes

Documents complémentaires

- Chapitre support de cours « Méthodes expérimentales en cinétique chimique » ;
- Chapitre support de cours « Mécanismes réactionnels » ;
- Fiche « Régression linéaire » ;
- TD de cinétique chimique ;
- DM à rendre pour le **mercredi 13 février** ;
- L'essentiel à retenir en cinétique chimique ;
- Fiche de colle.

Étude expérimentale de la cinétique

- **Buts du chapitre :** exposer les méthodes expérimentales permettant de déterminer d'une part les constantes de vitesse et les ordres partiels (afin de pouvoir écrire la loi de vitesse), et d'autre part de trouver le facteur de fréquence A et l'énergie d'activation E_a intervenant dans la loi d'Arrhénius.
- **Hypothèse :** puisque la constante de vitesse dépend de la température, on peut souligner la nécessité de thermostater le système (fixer la température) pour obtenir ordres partiels et constante de vitesse.

I - Différentes méthodes pour effectuer un bon dosage !

Le gros problème lors d'un dosage vient du fait que durant celui-ci, la ou les réactions étudiées se poursuivent, ce qui modifient les concentrations que l'on aimerait pouvoir mesurer à un instant t précis. Il faut donc être capable de **BLOQUER LA CINETIQUE,** c'est-à-dire interrompre la réaction en cours durant le dosage, ou bien **MESURER INSTANTANEMENT** les concentrations désirées.

A. Méthodes chimiques

- La solution la plus connue consiste à effectuer une **TREMPE** : on refroidit brutalement la solution que l'on veut doser. Ainsi, la constante de vitesse chute considérablement, et la réaction est quasi bloquée ;
- Une autre astuce consiste à **DILUER UN ECHANTILLON** : en effet, supposons la réaction d'ordre p, on a ainsi une loi de vitesse de la forme $v = k[A]^p$. Si on dilue la solution dix fois par exemple, la concentration est elle aussi divisée par 10, et la vitesse par conséquent est divisée d'un facteur 10^p ! On peut donc très facilement bloquer cinétiquement la réaction, ce qui permet d'effectuer le dosage (on n'oubliera toutefois pas que la concentration mesurée est alors divisée par 10 !)

B. Méthodes physiques

Dans ce type de méthodes, on cherche à mesurer instantanément l'évolution d'un paramètre physique lui-même relié à la concentration étudiée.

1. *Spectrophotométrie*

   La loi de Beer-Lambert indique que l'absorbance vaut $A = \varepsilon \ell c$ lorsque l'on a un composé unique (sinon c'est la somme des absorbances dues à chaque composé, mais un bon « réglage » permet de ne retenir que les variations de l'absorbance dues au composé voulu). Ainsi, suivre l'absorbance permet de suivre la concentration.

2. *Méthodes électriques*

   De la même façon, la conductimétrie, la potentiométrie ou la pH-métrie permettent de suivre instantanément l'évolution d'une concentration.

3. *Méthodes calorimétriques*

   On les reverra en thermodynamique chimique, l'idée étant ici que la mesure des effets thermiques (élevation de la température par exemple) sont reliés à la concentration, ce qui se sent intuitivement.

4. *Méthodes manométriques/barométriques*
   Comme souvent, on supposera les gaz parfaits. Ainsi, la concentration intervenant dans les lois de vitesse peut se récrire

$$P = \frac{nRT}{V} = \text{"}[A]\text{"}\, RT$$

   Á température constante, suivre la pression, c'est donc suivre la « concentration » en gaz.

Il sera très astucieux, en cas d'utilisation de gaz, d'ajouter au tableau d'avancement une colonne « moles de gaz »

   Exemple : on considère la réaction suivante

$$(CH_3)_2O_{(g)} \quad \rightleftharpoons \quad CH_{4(g)} \quad + \quad H_{2(g)} \quad + \quad CO_{(g)} \qquad (n_{gaz})$$

E.I.	n	0	0	0	n
E.F.	n-x	x	x	x	n+2x

   La loi des gaz parfaits permet d'écrire que la pression vaut à tout instant $P = (n + 2x)RT/V$ avec en particulier au début $P_0 = nRT/V$. Ainsi, on a $P = P_0 + 2xRT/V$ et finalement $x = (P - P_0)V/2RT$. On peut donc suivre l'avancement qui est une fonction de la pression. Ici, on a utilisé le fait que la pression au départ est connue ; parfois, il sera astucieux de regarder la pression au bout d'un temps infini.

> On remarque que l'on a accès aux pressions partielles, puisque celles-ci correspondent aux avancements molaires divisés par le volume. En fait, les formules de loi de vitesse sont valables si on utilise les activités (et non les concentrations comme pour les solutions aqueuses).

II - Détermination des ordres et de la constante de vitesse

On connaît désormais les concentrations des réactifs intervenant dans la réaction étudiée. On veut s'en servir pour trouver les ordres partiels et la constante de vitesse k. Les différentes méthodes ci-dessous ne permettent pas d'accéder toujours aux mêmes paramètres.

1. Méthode de la dégénérescence d'Ostwald ♡♡♡♡

Il est très difficile d'évaluer simultanément tous les ordres partiels. L'idée est d'utiliser la dégénérescence d'Ostwald pour se ramener à une réaction se comportant comme une réaction ne possédant qu'un seul réactif. On rappelle que pour cela, on met un large excès de tous les réactifs, sauf un. On pourra alors employer toutes les méthodes suivantes, et déterminer un à un les ordres partiels. Exemple, pour $A + B \underset{k}{\rightarrow} ...$,

$$v = k[A]^p[B]^q$$

qui devient, si $[A] \gg [B]$ $\qquad v \simeq k[A]_0^p\,[B]^q \simeq k'\,[B]^q$

et tout se passe comme si on avait une réaction d'ordre global q plutôt que $p + q$. Il faut alors des méthodes pour déterminer l'ordre global d'une réaction.

2. Méthode intégrale ♡♡♡

On considère une réaction ne dépendant que d'un réactif. On fait l'hypothèse dans cette méthode que la réaction possède un certain ordre. On peut donc prévoir la loi théorique avec les résultats généraux vus dans le chapitre II. L'idée est alors de comparer cette loi théorique avec les résultats expérimentaux. Une bonne concordance permettra de conclure que l'ordre supposé est le bon. Puisqu'on a intégré la loi de vitesse en faisant une hypothèse, on appelle cette méthode la méthode **intégrale**.

Exemple : on suppose que la réaction $A \underset{k}{\rightarrow}$ ... est d'ordre un, c'est-à-dire que l'on a $v = k[A]$

ce qui conduit à $$[A](t) = a_0 \mathrm{e}^{-kt}$$

Si cette hypothèse est correcte, en traçant $\ln[A]$ en fonction de t, on devrait trouver une droite. Le coefficient de la régression linéaire effectuée permettra alors de valider (ou non !) l'hypothèse. Dans ce cas, la pente donnera accès à la constante de vitesse. Notons que si le coefficient r^2 est mauvais, c'est que l'hypothèse est mauvaise, et on aura fait tout le travail pour rien. Il faut donc avoir une bonne idée du coefficient (ou bien que l'énoncé demande de vérifier un ordre prédéfini).

3. Méthode différentielle ♡♡

Dans cette méthode, on suppose que les concentrations initiales sont **dans les proportions stœchiométriques**, ce qui fait qu'à tout instant, toutes les concentrations des réactifs sont proportionnelles entre elles. Prenons l'exemple de deux réactifs A et B de stoechiométries respectives 1 et 2 (pour simplifier) et d'ordres partiels p et q. Si on a initialement une concentration C_0 de A et $2C_0$ de B, on a au cours du temps une concentration $C_0 - x$ de A et donc $[B](t) = 2C_0 - 2x = 2[A](t)$ de B. Ainsi, on peut écrire

$$v = k[A]^p[B]^q = k(C_0 - x)^p \times (\,2(C_0 - x)\,)^q = 2^q k(C_0 - x)^{p+q} = 2^q k[A]^{p+q}$$

Á partir du dosage, on peut tracer $-\dfrac{\mathrm{d}[A](t)}{\mathrm{d}t}$ qui vaut la vitesse de la réaction $v(t)$. On a par conséquent

$$\ln v(t) = \ln(2^q k) + (p+q)\ \ln[A]$$

Ainsi, une régression linéaire de $\ln v$ en fonction de $\ln[A]$ permet d'obtenir une droite de pente $p+q$, ordre global, et d'ordonnée à l'origine $\ln(2^q k)$. Cette méthode est plus pénible à mettre en œuvre car elle nécessite de calculer la dérivée de $[A]$ pour obtenir la vitesse (d'où le nom de méthode **différentielle**), mais elle ne nécessite aucune hypothèse sur l'ordre et permet de déterminer celui-ci même s'il est rationnel, ce qui était très difficile à intuiter dans la méthode précédente.

4. Méthode du temps de demi-réaction ♡♡

Un moyen simple de savoir si une réaction a de bonnes chances d'être d'ordre un est de regarder le temps de demi-réaction : si celui-ci est indépendant de la concentration initiale, alors c'est un ordre un d'après le cours. De même, s'il est inversement proportionnel à la concentration initiale (et qu'on est dans les proportions stœchiométriques), alors c'est très probablement un ordre deux.

> Dans le cas d'une réaction sans ordre, et dans le cas où elle s'effectue sans concentrations initiales des produits, on peut supposer qu'il existe des ordres initiaux. On peut déterminer ceux-ci par les mêmes méthodes que précédemment, cela est parfois utile.

III - Énergie d'activation et facteur de fréquence

D'après Arrhénius, on sait que $k(T) = A\mathrm{e}^{-E_a/RT}$. Pour mesurer A et E_a, on effectue la mesure de k à deux températures différentes T_1 et T_2, donnant respectivement k_1 et k_2. On obtient alors

$$\frac{k_1}{k_2} = \mathrm{e}^{-E_a/R(1/T_1 - 1/T_2)}$$

Et on a donc accès alors à E_a avec un peu de calcul. Encore mieux, si on a plusieurs valeurs de $k(T)$, on peut tracer $\ln k$ en fonction de $1/T$ puisque $\ln k = \ln A - E_a/RT$. La pente de cette régression donne donc $-E_a/R$ et l'ordonnée à l'origine $\ln A$. Rappelons que l'énergie d'activation est de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de kilojoules par mole. Une fois obtenue E_a, on peut reprendre la valeur de n'importe laquelle des constantes de vitesse pour trouver A.

IV - Exemple

On considère la réaction

$$\mathrm{AsH_{3(g)}} \rightarrow \mathrm{As_{(s)}} + \frac{3}{2}\,\mathrm{H_{2(g)}}$$

Le récipient est clos à 310°C, on place n moles de réactif à $t = 0$ à une pression $P_0 = 784,3$ mm Hg. Après $t = 18$ mn, la pression est $P = 878,5$ mm Hg. En supposant la réaction d'ordre 1, évaluez la constante de vitesse k.

Mécanismes réactionnels

- **Buts du chapitre :** on veut utiliser la décomposition en réactions élémentaires (RE) d'une réaction afin de pouvoir déterminer la loi de vitesse. On veut également étudier théoriquement ces RE.

I - Description des réactions élémentaires

A. Motivation

Une équation bilan ne traduit pas ce qui se passe à l'échelle moléculaire (microscopique) mais un simple bilan de matière. On appelle **réaction élémentaire** et on notera RE une réaction qui traduit ce qui se passe à l'échelle microscopique. Ainsi, si la réaction $A + B \rightarrow C$ est une RE, alors cela signifie qu'au niveau moléculaire, c'est le « choc » d'un molécule de A et d'une de B qui crée effectivement C. Une réaction quelconque peut être décomposée en une succession de RE, cette décomposition étant appelée **mécanisme réactionnel**. En réalité, on ne peut savoir ce qui se passe vraiment à l'échelle microscopique : on propose donc des mécanismes réactionnels et on regarde s'ils sont compatibles avec certaines propriétés de la réaction, notamment cinétiques. Si c'est le cas, alors le mécanisme réactionnel est retenu jusqu'à ce qu'il soit éventuellement mis en défaut par l'expérience. Les implications d'un tel schéma sont grandes : cela permet par exemple de maîtriser certaines propriétés d'une réaction, de mieux comprendre ce qui se passe à l'échelle moléculaire, de mieux agir ur certains paramètres lors d'une application industrielle ...

B. Á quelles conditions une réaction peut-être une RE ?

Pour être élémentaire, une réaction doit correspondre à des « chocs » crédibles entre molécules. Ainsi, **la molécularité** (qui s'identifie ici aux nombre d'entités réactives) **doit être faible** : un, deux, rarement trois car le choc de trois molécules simultanément est un phénomène rare et très improbable ! Ainsi qu'on l'a vu dans le chapitre I, la vitesse sera alors proportionnelle aux concentrations et suivra par conséquent une loi de Van't Hoff.

Par ailleurs, **une RE ne doit pas nécessiter des changements de structure très énergivores**, car il est plus difficile de fournir beaucoup d'énergie que peu (lapalissade). En effet, un choc ne traduit pas forcément une réaction, il faut également que celui-ci soit suffisamment « violent » pour être efficace, et la violence de ce choc est liée [1] à la température. On parle ainsi tout naturellement de « choc efficace » pour désigner un choc qui conduit à un changement de structure et donc entre autres à une réaction.

Enfin, **la stœchiométrie d'une RE est forcément composée de coefficients entiers**.

Exemples : Les réactions suivantes sont-elles élementaires ?

$$N_2O_5 \rightarrow 2NO_2 + \frac{1}{2}\,O_2$$

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$$

1. Voir chapitre IV de thermodynamique : Théorie cinétique du gaz parfait monoatomique

Une RE est toujours de Van't Hoff, mais la réciproque est fausse !

Une RE est toujours orientée, c'est-à-dire qu'on ne considère celle-ci que dans un sens. En effet, le mélange de deux réactifs peut très bien produire 5 produits, mais la réaction inverse ne peut exister de façon élémentaire (car la molécularité serait alors de cinq !)

II - Élaboration d'un mécanisme réactionnel

L'élaboration d'un mécanisme réactionnel repose, pour notre cours, sur un impératif : que la loi de vitesse qui en découle soit compatible avec l'expérience. Sinon, cela signifie que ce mécanisme n'est pas recevable.

A. Intermédiaire réactionnel (IR)

Un intermédiaire réactionnel (IR) est une espèce chimique intermédiaire qui n'apparaît pas dans l'équation bilan. Elle est très instable car très réactive, par conséquent sa vitesse de disparition est élevée. On parle aussi parfois de centre actif (CA). On a vu [2] que dans le cadre d'une succession

$$A \underset{k_1}{\longrightarrow} B \underset{k_2}{\longrightarrow} C \qquad \text{avec} \qquad k_2 \gg k_1$$

ce qui correspond à l'apparition d'un IR B dans une réaction, on peut écrire

♡♡♡♡

$$\boxed{\frac{\mathrm{d}[B](t)}{\mathrm{d}t} \simeq 0 \qquad \textbf{PRINCIPE DE BODENSTEIN}}$$

qui est LA formule à connaître dans ce chapitre. On parle aussi **d'AEQS (Approximation des États Quasi Stationnaires).**

B. Modes de création des IRs

Les IRs apparaissent en général lors de la rupture d'une liaison. Celles-ci sont de deux types :

- **Homolytique (ou radicalaire)** : chaque atome « reprend son électron ». On note alors avec un point un électron célibataire, et les atomes portant un tel électron sont appelés radicaux libres.

$$A \overset{\frown}{-} B \rightarrow A^{\bullet} +^{\bullet} B$$

- **Hétérolytique (ou ionique)** : un atome (en général le plus électronégatif) prend l'ensemble du doublet et l'autre atome garde une lacune.

$$A \overset{\frown}{-} B \rightarrow \overline{A}^{\,-} + \overline{\square}^{\,+}$$

Dans les deux cas, il faut de l'énergie pour casser ces liaisons. On peut la fournir principalement sous forme

- **lumineuse** : on parle de photolyse. Rappelons [3] qu'un photon porte l'énergie $E = hf$, où $h = 6,6.10^{-34}$ J.s est la constante de Planck et f la fréquence du photon.
  Soit la réaction $C\ell_2 \rightarrow 2C\ell^{\bullet}$, nécessitant 243 kJ.mol^{-1} pour assurer la rupture homolytique des liaisons. Quelle doit être la couleur de la lumière utilisée par photolyse ?

2. Voir chapitre Cinétique chimique II : Cinétique formelle
3. Voir chapitre Atomistique I : Quantification de l'énergie de l'atome

- **de chaleur** : on parle de thermolyse. Par exemple, la liaison peroxyde $-O-O-$ est très bonne génératrice de radicaux, on la retrouve lors de la rupture du peroxyde de benzoyle :

$$\varphi-CO-O \overset{\frown}{-} O-CO-\varphi \quad \rightarrow \quad 2\,\varphi-COO^{\bullet} \quad \rightarrow \quad 2\varphi^{\bullet} + 2CO_2$$

Les deux types de coupure peuvent être concurrentes. Par exemple, on constate que $CH_3C\ell$ se décompose des deux façons :

$$CH_3C\ell \rightarrow CH_3^{\bullet} +^{\bullet} C\ell \text{ en phase gazeuse}$$

$$CH_3C\ell \rightarrow CH_3^{+} + C\ell^{-} \text{ en phase aqueuse}$$

C. Choix des RE

Donnons quelques critères de choix des RE.

1. **RE trimoléculaire** Celles-ci sont rares, car les chocs trimoléculaires sont très improbables. Toutefois, il existe une exception assez répandue, qui consiste à considérer une espèce, appelée **auxiliaire de choc**, qui est en fait une molécule quelconque du système ou une molécule de la paroi du récipient, et qui contribue à donner assez d'énergie pour que deux autres molécules, lors du choc, puissent effectivement réagir. Il s'agit de la recombinaison de deux IR en présence d'un tel auxiliaire M qui absorbe l'énergie en excès (et qui gagne donc en énergie cinétique). Exemple :

$$\mathrm{Br}^{\bullet} + \mathrm{Br}^{\bullet} + M \rightarrow \mathrm{Br}_2 + M$$

⚠ Il est important de comprendre et de ne pas oublier que dans cette équation bilan, il faut indiquer le M puisqu'il est indispensable pour que la VRAIE réaction, à l'échelle moléculaire, se fasse. Une RE représente ce qui se déroule réellement, et n'a donc pas vocation à être un simple bilan de matière dans lequel on a effectuer des simplifications dans les espèces qui apparaissent. Dans une vraie équation bilan, M n'apparaitrait pas.

2. **Principe de moindre changement** Dans une RE, il y a rarement plus d'une rupture de liaison à la fois (parfois deux). Par exemple, la réaction d'équation bilan

$$2\mathrm{Fe}^{3+} + \mathrm{SnC}\ell_4^{2-} \rightarrow 2\mathrm{Fe}^{2+} + \mathrm{SnC}\ell_4$$

suit le mécanisme $\quad 2\mathrm{Fe}^{3+} + \mathrm{SnC}\ell_4^{2-} \rightarrow \mathrm{Fe}^{3+} + \mathrm{Fe}^{2+} + \mathrm{SnC}\ell_4^{-} \rightarrow 2\mathrm{Fe}^{2+} + \mathrm{SnC}\ell_4$

3. **Principe de microréversibilité** Si la réaction globale est réversible, alors toutes les RE le sont. Par contre-apposée, si une RE est irréversible, la réaction globale l'est aussi.
4. **Considérations énergétiques** Entre deux RE possibles, il faut privilégier la moins coûteuse en énergie. Par exemple, considérons la réaction complexe

$$H_2 + \mathrm{Br}_2 \rightarrow 2H\mathrm{Br}$$

pour laquelle sont possibles les RE $\quad \mathrm{Br}_2 \rightarrow 2\mathrm{Br}^{\bullet} \quad 200\mathrm{kJ.mol}^{-1}$

et $\quad H_2 \rightarrow 2H^{\bullet} \quad 430\mathrm{kJ.mol}^{-1}$

C'est plutôt la première RE qui s'effectuera (voir plus loin) puisque celle-ci nécessite moins d'énergie.

III - Détermination de la vitesse

A. Méthode

1. On définit la vitesse que l'on recherche, et on fournit toutes les définitions possibles de celles-ci à partir des différentes espèces intervenant dans l'équation bilan ;
2. on repère l'espèce de la réaction globale qui apparaît le moins souvent dans le mécanisme réactionnel ;
3. on applique le principe de Bodenstein aux différents IR (sauf indication contraire) ;
4. on touille les différentes relations.

Il y a toutefois une exception notable : si une réaction est limitante, c'est elle qui quoi qu'il arrive imposera sa cinétique. Il existe deux grands types de réactions complexes : les réactions par stade (ou par étapes) et les réactions en chaîne (dans lesquelles les IR sont régénérés au cours de la réaction).

⚠ Il peut être très pratique (en fait, je recommande !) de ne pas écrire toutes les lois de vitesse dès le départ, mais plutôt de garder l'expression générale des vitesses (v_1, v_2, v_{-1} ...) le plus longtemps possible. On le verra dans les exemples suivants.

B. Réactions par stade

Dans ce type de réactions, les différentes RE agissent successivement.

Exemple 1 : Substitution nucléophile 1 notée SN1

Soit la réaction complexe $R\mathrm{C}\ell + OH^- \rightarrow ROH + \mathrm{C}\ell^-$, de mécanisme donné ci-dessous.

$$R\mathrm{C}\ell \underset{k_1}{\longrightarrow} R^+ + \mathrm{C}\ell^-$$

$$R^+ + \mathrm{C}\ell^- \underset{k_{-1}}{\longrightarrow} R\mathrm{C}\ell \qquad \text{qui est la réaction inverse de la précédente}$$

$$R^+ + OH^- \underset{k_2}{\longrightarrow} ROH$$

Établir la loi de vitesse, et montrer que celle-ci se simplifie en un ordre 1 (d'où le nom !) lorsque $k_2 \gg k_{-1}$.

Remarque : Il existe aussi la substitution nucléophile 2 notée SN2, dans laquelle la loi de vitesse est du type $v = k[R\mathrm{C}\ell][OH^-]$, et qui est décrite par un autre mécanisme (vu en PSI).

Exemple 2 : Décomposition thermique de N_2O_5

On considère la réaction suivante

$$2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$$

pour laquelle on propose le mécanisme

$$N_2O_5 \underset{k_1}{\longrightarrow} NO_2 + NO_3$$

$$NO_2 + NO_3 \underset{k_{-1}}{\longrightarrow} N_2O_5$$

$$NO_3 + NO_2 \underset{k_2}{\longrightarrow} NO + O_2 + NO_2$$

$$NO + N_2O_5 \underset{k_3}{\longrightarrow} 3NO_2$$

Établir la loi de vitesse et commenter le résultat.

C. Réactions en chaîne

Dans une réaction par stades, les IR créés ne sont pas regénérés au fur et à mesure. Dans une réaction en chaîne, c'est l'iverse, les IR se regénèrent entre eux pour permettre « l'évolution » de la réaction. On distingue trois phases dans ce type de mécanismes réactionnels :

- **Phase I : Initiation** Création des IR ;
- **Phase I : Propagation** Formation des produits et régénération des IR ;
- **Phase III : Terminaison** Recombinaison et disparition des IR.

Exemple 1 : Synthèse de HBr

Pour la réaction $\mathrm{Br}_2 + H_2 \rightarrow 2H\mathrm{Br}$, donner la loi de vitesse sachant que le mécanisme réactionnel est le suivant

Initiation $\quad \mathrm{Br}_2 \underset{k_1}{\longrightarrow} 2\mathrm{Br}^\bullet$ par thermolyse ou photolyse

Propagation, autour de 200/300°C, $\quad \mathrm{Br}^\bullet + H_2 \underset{k_2}{\longrightarrow} H\mathrm{Br} + H^\bullet$

$H\mathrm{Br} + H^\bullet \underset{k_3}{\longrightarrow} \mathrm{Br}^\bullet + H_2$ inverse de la précédente

$H^\bullet + \mathrm{Br}_2 \underset{k_4}{\longrightarrow} H\mathrm{Br} + \mathrm{Br}^\bullet$

Terminaison $\quad \mathrm{Br}^\bullet + \mathrm{Br}^\bullet \underset{k_5}{\longrightarrow} \mathrm{Br}_2$

Exemple 2 : Polymérisation de l'éthylène

Lors de la formation de matières plastiques, il y a réplication d'un motif de base, appelé **monomère**, dont les répliques se soudent entre elles pour former des chaînes de tailles diverses et parfois très longues. Ici, nous considérons le monomère M correspondant à $CH_2{=}CH_2$. Celui-ci voit sa double liaison se casser afin de former $-CH_2-CH_2-$.

Durant la phase d'initiation, il y a formation des radicaux notés $X^\bullet$, souvent peroxydes. On note v_i la vitesse de **formation** de ces radicaux. La phase de propagation se déroule selon le schéma

$$X^\bullet + \underbrace{CH_2{=}CH_2}_{M} \underset{k_p}{\longrightarrow} \underbrace{X{-}CH_2{-}CH_2^\bullet}_{R_1^\bullet} \qquad \text{formation de l'entité « d'ordre 1 »}$$

$$M + R_1^\bullet \underset{k_p}{\longrightarrow} R_2^\bullet \qquad \text{même constante de vitesse !}$$

$$M + R_2^\bullet \underset{k_p}{\longrightarrow} R_3^\bullet$$

$$\dots$$

$$M + R_{\text{n-1}}^\bullet \underset{k_p}{\longrightarrow} R_{\text{n}}^\bullet$$

Et la phase de terminaison, lorsque les entités d'ordres différents ou non se recombinent

$$R_i^\bullet + R_j^\bullet \underset{k_t}{\longrightarrow} \underbrace{R_i{-}R_j}_{X\left(CH_2-CH_2\right)_{i+j}X}$$

On parle d'approximations des chaînes longues lorsque v_i et v_t sont très inférieures à la vitesse de propagation. Dans la suite, on pose $[R_0] = \sum_{i=1}^{\infty} [R_i^\bullet]$. Montrer que la loi de vitesse, définie comme la vitesse de disparition du monomère M, est $v = k_p[M]\sqrt{\dfrac{v_i}{k_t}} + v_i$ et que dans le cadre de l'approximation précédente, on trouve un ordre 1.

Régression linéaire

Le but d'une régression linéaire est de trouver la meilleure relation affine entre deux séries statistiques.

Motivation

On possède deux séries statistiques de données entre lesquelles on veut trouver ou vérifier une relation. Il est très facile de vérifier qu'une relation est linéaire entre deux séries. En revanche, il est difficile de savoir si une relation est logarithmique, parabolique, ... L'idée est donc de construire des séries de données à partir des deux séries d'origine, et de vérifier que le lien entre ces deux nouvelles séries est linéaire. Il faut toutefois bien sûr avoir une idée de la relation à construire !

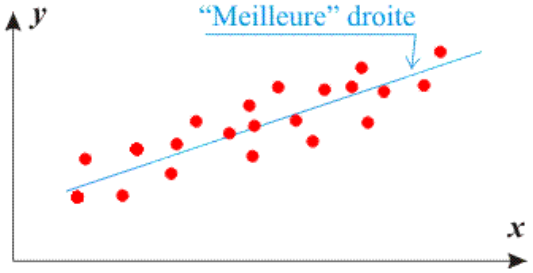
Il y a donc plusieurs étapes :

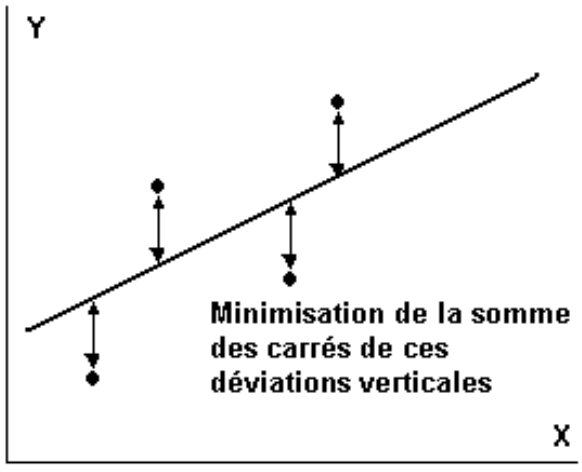
- « deviner » la relation entre les deux séries statistiques, et éventuellement calculer les nouvelles séries nécessaires ;
- effectuer une régression linéaire entre ces deux séries ;
- vérifier si elle est de bonne qualité : si c'est le cas, on pourra considérer que la relation est effectivement correcte ; sinon, c'est que la relation de départ n'était pas bonne !

On va expliquer tout d'abord le principe d'une régression, et dire comment on peut quantifier sa « qualité » ; puis on donnera quelques infos sur les calculatrices. Enfin, on donnera un exemple et une petite liste d'erreurs classiques.

Principe

Si on place dans un plan les points correspondants aux couples formés par les deux séries statistiques fournies, on obtient ce qu'on appelle un nuage de points. Effectuer une régression linéaire entre les deux séries consiste à trouver la droite qui passe au plus près de l'ensemble de ses points. La calculette cherchera ainsi toujours l'équation d'une droite, même si visiblement, cela n'a aucun sens (par exemple, si le lien semble être exponentiel, on obtiendra quand même une équation : elle sera de mauvaise qualité toutefois).





Mais la notion de « meilleure droite » est subjective ! Comment déterminer ce qu'est une bonne droite ? Il y a de nombreux critères existants, le plus courant étant celui des « **moindres carrés** », très souvent utilisé, notamment en SI. Pour cela, on cherche une droite d'équation y=ax+b, où x et y sont les deux séries statistiques, et on évalue l'erreur commise entre le point réel et le point de même abscisse (ou ordonnée) sur la droite. Puisque l'erreur commise est tantôt positive, tantôt négative, et est de plus en général aléatoire, la moyenne de ses erreurs sera souvent nulle : la somme des erreurs est donc une mauvaise idée. L'astuce consiste à retenir comme grandeur **la somme des carrés des erreurs** : on ajoute ainsi des grandeurs positives, et c'est cette grandeur que l'on va chercher à minimiser, d'où l'appellation de **critère des moindres carrés.**

Le calcul mathématique permet alors de calculer trois éléments : la pente de la droite a, son ordonnée à l'origine b, et le coefficient de régression (ou de corrélation) r (compris entre -1 et 1) ou parfois r^2 (compris entre 0 et 1, fatalement). C'est la calculatrice qui effectue cette opération, même si les calculs ne sont en fait pas très compliqués et font intervenir des grandeurs statistiques caractéristiques des deux séries. Mais cela dépasse le cadre du cours.

Remarque : il est possible de chercher des relations plus compliquées entre par exemple plus de deux séries statistiques : on parle alors de régression multiple, mais c'est très au-delà de nos besoins en prépa.

Interprétation des coefficients r et r^2 : qualité d'une régression

Ça y est, la calculatrice nous a donné une relation affine entre nos deux séries, mais on ne sait pas encore si c'est une droite de bonne qualité (car, rappel, la calculatrice vous trouvera toujours une relation affine, mais celle-ci sera peut-être catastrophique et ne collera pas du tout avec les données) ! La calculette répond à votre question « quelle est la meilleure droite passant dans ce nuage de points », mais elle vous dit également « voilà la droite, mais bon, c'est un peu idiot car ce n'est pas une bonne droite, pour un tel nuage c'est pas terrible » à l'aide du coefficient r (ou r^2). Ce dernier est d'autant plus proche de 1 que la qualité de la régression est élevée.

On considèrera que la droite est de bonne qualité si on a au moins deux ou trois 9 après le 0 pour r (ou r^2). Ainsi, la qualité sera suffisante si r>0,99 ou mieux 0,999 (ou r<-0,99 voire -0,999) si r est négatif. L'emploi de r^2 lève toute ambiguïté sur ce dernier point.

Une valeur de r=0,97 n'est en effet pas suffisante pour dire que la régression est correcte (on fera le test plus loin).

Différents types de calculettes

Chacun doit savoir effectuer une régression avec sa calculatrice, et chacun est responsable de la maîtrise de sa propre calculatrice. Voici quelques infos, mais bien sûr non exhaustives (y compris pour chaque marque)... En cas de besoin, lisez votre mode d'emploi.

- **Casio :** On va dans le menu STAT, et on rentre les deux séries statistiques dans une liste pour chaque série. On peut déjà regarder le nuage en tapant GRAPH puis en choisissant un (GPH1 par exemple). Apparaît alors sous le graph un menu : si on veut une régression en X, on appuie sur la case X justement. Une fenêtre LinearReg donne alors les valeurs de a, b et r, en précisant l'équation tracée. Attention ! Une erreur classique est de ne pas avoir dit entre quelles séries on effectuait la régression. Cela se règle lorsque l'on appuie sur GRAPH, et qu'on choisit le bouton SET, qui permet de dire quelle liste joue le rôle de « x » et laquelle joue le rôle des « y ».
- **TI :** Ouvrir l'éditeur de données via [STAT] [EDIT] [1]. On arrive dans l'éditeur, le curseur étant positionné sur la cellule L1(1). Il suffit de taper les valeurs dans les différentes cellules : les valeurs de x dans la colonne L1 et celles de y dans L2. Ouvrir l'éditeur de graphes avec [2nd] [STAT PLOT] [1]. Valider l'option [On] puis choisir le type de points, par exemple le nuage (tracé discontinu). Entrer les listes correspondant aux abscisses et aux ordonnées : L1et L2. Choisir le type de marque, par exemple la boîte (carré). Afficher automatiquement les points sur la totalité de l'écran en réglant le zoom : [ZOOM] [9]. Revenir dans l'éditeur de données avec [STAT] et choisir le mode calcul par [CALC]. Si les points sont à peu près alignés, on choisit comme modèle la régression linéaire [5:LinReg(ax+b)], et on précise abscisses et ordonnées : L1, L2. Pour visualiser la droite de régression, il faut passer par [Y][CLEAR] puis [VARS] [5:Statistics...] et sélectionner [EQ] [7:RegEQ]. Le retour à l'écran graphique par [GRAPH] permet de retrouver les points expérimentaux et la droite de régression : il est possible de se déplacer sur chacune des représentations grâce à [TRACE] associée aux touches du curseur.

Exemple 1 : quand tout va bien

Temps (s)	10	15	23	38	45	49	56	62	70
Hauteur (m)	20,618	31,307	48,393	80,428	95,370	103,900	118,823	131,660	148,723

Après avoir rentré les données, on peut déjà voir que le nuage ressemble à une droite. La régression donne Hauteur = 2,1.Temps-0,7 avec un coefficient de régression r=0,999... La droite est donc de bonne qualité et la régression validée.

Remarque : Inutile de donner trop de chiffres significatifs, puisque de toutes façons la droite est une approximation du nuage de points ... Deux (ou trois) CS seront donc largement suffisants.

Exemple 2 : tout n'est pas linéaire !

t (s)	0	1,2	3	6	9	12	15	18	24
$[I_2]$ (mmol.ℓ^{-1})	20	12	10	5,4	2,8	1,4	0,75	0,4	0,1

Ici, le nuage n'est visiblement pas linéaire ! Il ressemble plus à un nuage exponentiel. On va donc faire l'hypothèse que la concentration en diiode est une fonction exponentielle du temps. On aurait donc une relation du type

$$[I_2] = a.e^{-bt}$$

Comme on cherche une droite, on peut évaluer le logarithme de la concentration en diiode puisque

$$\ln [I_2] = \ln a - b.t$$

qui est bien une relation linéaire (si toutefois notre hypothèse est correcte bien sûr). Attention cependant, dans ce cas, la régression nous donnera comme pente -b et comme ordonnée à l'origine ln a. On construit alors une ligne supplémentaire au tableau, en divisant la concentration de diiode par une concentration de référence C_0=1mol.L^{-1} afin d'assurer l'homogénéité

$\ln([I_2]/C_0)$	3,00	2,48	2,30	1,69	1,03	0,34	-0,29	-0,92	-2,30

On effectue alors la régression entre cette ligne et celle du temps. **N'hésitez pas à ajouter cette ligne supplémentaire lorsque vous effectuez une régression !** En cas d'erreur, vous trouverez plus facilement si vous avez gardé une trace de ce calcul intermédiaire.

On trouve effectivement une droite de pente

$$\ln [I_2] = 2,92 - 0,21.t$$

soit a=18,5 et b=0,21. La qualité est correcte car r=0,998 (on a deux 9 après la virgule).

Erreurs classiques

- Attention à l'erreur classique qui est l'échange de liste (la régression ne s'effectuant pas dans le bon ordre alors, voire entre deux listes qui ne correspondent pas à ce que vous voulez).
- Il faut TOUJOURS donner la valeur de r ou r², car sinon on ne justifie en rien le fait que la droite soit valable ou pas. Ne donnez pas trop de CS non plus, n'oubliez pas que l'on cherche approximativement une droite qui passe par des points expérimentaux ... ca fait beaucoup pour donner 6 CS tout ça !
- Si vous chercher à faire une régression sur une relation non linéaire, prenez le temps de faire apparaître les transformations qui font apparaître une loi linéaire, et de construire les lignes donnant la ou les deux nouvelles séries sur lesquelles vous allez faire votre régression. En voulant aller trop vite, vous pourriez rater la forme que vous cherchez.

Cinétique Chimique

I - Mesures de paramètres caractéristiques ⋆⋆

La vitesse de décomposition de l'oxyde de méthyle selon l'équation $(CH_3)_2O \rightarrow CH_4 + CO + H_2$ est d'ordre 1. Initialement, l'oxyde étant seul, on a $P_0 = 300$ mm de Hg. Pour $t = 10s$, $P = 308,1$ mm de Hg. Calculer k et $t_{1/2}$. On suppose le volume fixe, P est la pression totale, tous les composés sont gazeux et les gaz parfaits.

II - Ordre global d'une réaction ⋆ ⋆ ⋆

On étudie la réaction $CH_3I + HI \rightarrow CH_4 + I_2$ à 560 K. Tous les constituants sont gazeux et on part d'un mélange équimolaire des réactifs. Soit P_0 la pression initiale ; on mesure le temps τ au bout duquel le tiers de HI initialement présent a disparu, et cela pour différentes valeurs de P_0. Calculer l'ordre global de la réaction et la constante de vitesse.

P_0 en atm	0,24	0,51	1	2,04
τ en s	803	402	196	100

III - Dismutation des ions hypochlorite ⋆ ⋆ ⋆

À température suffisamment élevée, les ions hypochlorite peuvent se dismuter selon la réaction totale

$$C\ell O^- = \frac{1}{3}C\ell O_3{}^- + \frac{2}{3}C\ell^-$$

La vitesse de disparition des ions hypochlorite suit une loi cinétique du seconde ordre. Écrire l'équation de vitesse correspondant à la réaction. Exprimer la concentration des ions hypochlorite en fonction du temps.

On dispose initialement d'une solution contenant des ions hypochlorite à la concentration de $0,10$ mol.L^{-1}. Cette solution, portée à la température de 343 K à une constante de réaction $k = 3,1.10^{-3}$ mol^{-1}.L.s^{-1}. Au bout de combien de temps obtient-on la disparition de 30% des ions hypochlorite ?

L'énergie d'activation vaut 47 kJ.mol^{-1}. Quel serait le temps nécessaire pour obtenir le même taux d'avancement à partir de la même solution initiale mais portée à 363 K ?

IV - Décomposition du chlorure de benzènediazonium ⋆

À 20 °C, le chlorure de benzènediazomium en solution aqueuse se décompose selon la réaction d'équation-bilan :

$$C_6H_5N_2Cl + H_2O \rightarrow C_6H_5OH + H^+ + Cl^- + N_2(g)$$

On étudie cette réaction à température et pression constantes. Justifier que l'on puisse suivre son avancement en mesurant le volume V de diazote en fonction du temps t.

t(min)	0	40	90	140	200	∞
V(mL)	0	6,6	14,4	21,1	28,2	69,8

Montrer que cette réaction est du premier ordre ; calculer sa constante de vitesse et son temps de demi-réaction.

V - Mécanisme réactionnel ⋆

On considère la réaction suivante, lente, en phase gazeuse :

$$2NO + 2H_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O$$

1. Est-ce un acte élémentaire ?
2. On propose le mécanisme suivant. Donner la loi de vitesse et comparer cette loi à la loi de Van't Hoff.

$$\begin{array}{rl} 2NO \rightleftarrows N_2O_2 & \text{rapide, constante d'équilibre K} \\ N_2O_2 + H_2 \rightleftarrows N_2O + H_2O & \text{lente, constante de vitesse } k_1 \\ N_2O + H_2 \rightleftarrows N_2 + H_2O & \end{array}$$

VI - Décomposition de l'ozone ⋆

Exprimer la vitesse de décomposition de l'ozone en phase gazeuse $2O_3 \rightarrow 3O_2$ suivant le mécanisme ci-dessous.

$$\begin{array}{rl} O_3 \rightleftarrows O_2 + O & \text{constantes } k_1 \text{ et } k_{-1} \\ O_3 + O \rightarrow 2O_2 & \text{constante } k_2 \end{array}$$

VII - Cinétique formelle ⋆⋆

Soit l'équation $A + B \rightleftarrows C$ de constantes de vitesse directe k et inverse k_-. Á $t = 0$, on a $[A] = [B] = a$ et $[C] = 0$. On pose $x = [C]$. Établir la loi cinétique, puis la relation entre x, t, k et x_∞ (valeur de x à l'équilibre).

VIII - Décomposition du premier ordre ⋆⋆

Une solution de pentaoxyde de diazote N_2O_5 est plongée à l'instant $t = 0$ dans un thermostat à $45°C$. Une réaction de décomposition produit du tétraoxyde de diazote dissous et du dioxygène gazeux. On admet que cette réaction est du premier ordre par rapport au réactif. On recueille le gaz produit, à $25°C$ et 1 atm : $19,0$ cm^3 au bout de 40 min et $35,0$ cm^3 au bout d'un temps infini. Calculer la constante de vitesse k. Calculer le temps de demi-réaction.

IX - Réduction du mercure ⋆ ⋆ ⋆

On considère la réaction suivante : $2\mathrm{Hg}^{2+} + 2\mathrm{Fe}^{2+} = {\mathrm{Hg}_2}^{2+} + 2\mathrm{Fe}^{3+}$

On suit deux expériences, à $80°C$, par spectrophotométrie, qui donnent, avec $\alpha = \dfrac{\left[\mathrm{Hg}^{2+}\right]}{\left[\mathrm{Hg}^{2+}\right]_0}$,

Expérience 1 : $\begin{cases} \left[\mathrm{Fe}^{2+}\right]_0 = 0,100 \text{ mol.L}^{-1} \\ \left[\mathrm{Hg}^{2+}\right]_0 = 0,100 \text{ mol.L}^{-1} \end{cases}$

t (s)	0	$1,0.10^5$	$2,0.10^5$	$3,0.10^5$	$+\infty$
$\alpha(t)$	1,0	0,50	0,333	0,25	0

Expérience 2 : $\begin{cases} \left[\mathrm{Fe}^{2+}\right]_0 = 0,100 \text{ mol.L}^{-1} \\ \left[\mathrm{Hg}^{2+}\right]_0 = 0,001 \text{ mol.L}^{-1} \end{cases}$

t (s)	0	$0,50.10^5$	$1,0.10^5$	$1,5.10^5$	$2,0.10^5$	$+\infty$
$\alpha(t)$	1,0	0,585	0,348	0,205	0,122	0

Écrire la vitesse de réaction avec des ordres partiels p et q. Déterminer l'ordre global de la réaction, à l'aide de l'expérience 1. Déterminer l'ordre partiel en l'ion Hg^{2+} à l'aide de l'expérience 2 et en déduire l'autre ordre partiel. En déduire la valeur de la constante de vitesse.

X - Pyrolyse du 2,2-diméthylpropane ⋆⋆

La pyrolyse homogène du 2,2-diméthylpropane, ou *néopentane N*, a été étudiée entre 500 et 570 degrés Celsius. Son bilan peut-être essentiellement représenté par l'équation $C_5H_{12} \rightarrow CH_4 + C_4H_8$, où C_4H_8 correspond au 2-méthylpropène.

1. Montrer que la cinétique de cette réaction peut être étudiée en suivant les variations de la pression totale P qui règne dans un récipient de volume constant, maintenu à température constante.
2. On détermine la vitesse initiale V_0 de cette pyrolyse dans différentes conditions expérimentales (1 torr = 1 mm Hg).

Expérience n°1 : $\theta = 547$ °C

P(torr)	76	152	302	457
$\mathrm{d}P/\mathrm{d}t)_{t=0}$ (torr.min^{-1})	1,5	4,0	12,1	22,0

Expérience n°2 : $[N]_0 = 5,8$ mmol.L^{-1}

v_0(μmol.L^{-1}.s^{-1})	0,65	1,8	3,8	7,8
θ(°C)	502	527	547	567

Montrer que l'ensemble de ces résultats expérimentaux est compatible avec les relations :

$$v_0 = k.([N]_0)^n \qquad \text{et} \qquad k = A.\exp\Big(-\frac{E}{RT}\Big)$$

où A et E sont des constantes caractéristiques de la réaction. Déterminer n, A, et E.

XI - Dissociation de l'iodure d'hydrogène ⋆⋆

On étudie la dissociation de l'iodure d'hydrogène à 665 K, température à laquelle tous les corps sont gazeux. Cette réaction d'équation-bilan :

$$(1) \qquad 2HI \rightleftarrows I_2 + H_2$$

conduit à un état d'équilibre chimique. La réaction directe, de dissociation de l'iodure d'hydrogène, est du second ordre ainsi que la réaction inverse (ordre 1 par rapport à chacun des corps réagissants). On appelle k_1 la constante de vitesse de la dissociation et k_2 la constante de vitesse de la synthèse (réaction inverse). Au départ (temps $t = 0$), on introduit une mole d'iodure d'hydrogène dans un récipient vide de volume $V = 22.4$ litres. On détermine, à différents instants, la quantité x d'iodure d'hydrogène dissocié. On trouve les résultats suivants :

t(min)	60	120	240	∞
x(mol)	0,028	0,054	0,098	0,200

1. Etablir la relation existant entre k_1, k_2 et x_∞. On notera K le rapport k_1/k_2.
2. Montrer que l'expression de la vitesse de la réaction (1) peut se mettre sous la forme :

$$\frac{\mathrm{d}x}{(1-Ax).(1+Bx)} = C\mathrm{d}t$$

   où A, B et C sont des constantes positives. Calculer les valeurs de A et B puis donner l'expression de C en fonction de k_1 et de V.
3. En intégrant l'expression précédente et à l'aide des données expérimentales, déterminer la valeur de la constante de vitesse k_1.
4. En déduire la valeur de la constante de vitesse k_2.

Devoir Maison - Cinétique Chimique

On étudie la vitesse de la réaction redox d'équation-bilan :

$$Co^{3+} + Fe^{2+} \longrightarrow Co^{2+} + Fe^{3+}$$

Pour ce faire, on mélange à $25°C$ des volumes égaux de solutions de Co^{3+} et de Fe^{2+}. La concentration initiale de chaque espèce une fois le mélange effectué est $[Co^{3+}]_0 = [Fe^{2+}]_0 = 5.10^{-4}$ mol/L. On suit, en fonction du temps la variation de la concentration en ions fer (II). On a les résultats suivants :

t(s)	20	40	60	80	100	120
$10^4[\ Fe^{2+}]$ (mol/L)	2,78	1,92	1,47	1,19	1,00	0,86

1. Montrer graphiquement que ces résultats sont en accord avec une réaction d'ordres partiels égaux à 1, par rapport aux ions Fe^{2+} **et** aux ions Co^{3+}

2. Déterminer la constante de vitesse k.

La même expérience est réalisée à différents pH et on s'aperçoit que la constante de vitesse k dépend en fait de l'acidité du milieu. Les résultats obtenus sont les suivants :

$[\ H^+]$ (mol/L)	1,00	0,80	0,67	0,50	0,40	0,30	0,25
k (L/mol/s)	60	80	90	115	138	175	208

3. Montrer graphiquement que k varie selon une loi du type $k = \alpha + \dfrac{\beta}{[H^+]}$.

4. Déterminer les paramètres α et β.

Pour justifier la variation de k, on propose un modèle où deux mécanismes interviennent simultanément :

Mécanisme (a) $Co^{3+} + Fe^{2+} \longrightarrow Co^{2+} + Fe^{3+}$ constante de vitesse k_0

Mécanisme (b)
(1) $Co^{3+} + H_2O = CoOH^{2+} + H^+$ rapide, constante d'équilibre K_1

(2) $CoOH^{2+} + Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + CoOH^+$ constante de vitesse k_2

(3) $CoOH^+ + H^+ \longrightarrow Co^{2+} + H_2O$ constante de vitesse k_3

5. Exprimer la vitesse d'apparition des ions Fe^{3+} à partir des mécanismes (a) et (b).

6. Montrer que le modèle proposé rend bien compte des résultats expérimentaux.

7. Donner l'expression des constantes de vitesse k_0 et k_2 en fonction de α, β et K_1 et déterminer leurs valeurs numériques sachant que $K_1 = 5,4.10^{-3}$.

L'essentiel ... en cinétique chimique

Il faut connaître les définitions ...

- de la vitesse de réaction, et son lien avec les dérivées des avancements volumiques des réactifs et produits ;
- des ordres partiels par rapport à un réactif, global, et de la molécularité d'une réaction ;
- d'une réaction élémentaire, d'un mécanisme réactionnel ;
- d'un intermédiaire réactionnel ;
- d'une réaction par stade ou en chaîne.

Il faut retenir ...

- la loi de Van't Hoff, et savoir qu'elle ne s'applique pas forcément à une réaction quelconque, mais forcément à une réaction élémentaire ;
- le principe d'Ostwald (de dégénérescence) et comprendre son intérêt pratique pour la détermination des ordres ;
- la loi d'Arrhénius pour connaître l'influence de la température ;
- la méthode pour calculer une loi de vitesse ;
- les astuces lors du calcul de réactions réversibles ;
- le calcul par intégration direct ou par conservation de la matière (cf. réactions successives) ;
- le principe de Bodenstein ;
- les méthodes chimiques : trempe et dilution ; les méthodes physiques ;
- quelques principes permetant de savoir si une réaction peut être élémentaire ou pas ;
- la méthode pour exploiter un mécanisme réactionnel.

Il faut savoir ...

- qu'une réaction « se fait » si elle est favorisée ET cinétiquement non bloquée ;
- quels sont les facteurs cinétiques ;
- établir la loi d'évolution d'évolution des réactifs et produits d'une réaction (en général les concentrations) grâce au chapitre de cinétique formelle ;
- comment on détermine les ordres à partir d'une méthode intégrale, différentielle, d'isolement, ... bref, à partir d'une des méthodes vues en cours ;
- trouver l'énergie d'activation à partir de deux valeurs de la constante de vitesse de la réaction ;
- exploiter un mécanisme réactionnel pour trouver la loi de vitesse.

Feuille de compte-rendu de colles N° 8

Trinôme N° Thème de la quinzaine : Cinétique chimique

Questions de cours (10mn maxi)

1 – Loi de vitesse : définition des ordres partiels et globaux, molécularité, cas particulier d'une loi de Van't Hoff
2 – Lois d'ordres un et deux : démonstration d'une des deux lois (au choix du colleur) et détermination du temps de demi réaction associé (pour l'ordre deux, on se restreindra à des proportions stœchiométriques).
3 – Méthodes différentielle et intégrale pour la détermination expérimentale d'une loi de vitesse
4 – Facteurs cinétiques, cas particulier de la température et loi d'Arrhénius
5 – Définition d'un intermédiaire réactionnel. Principe de Bodenstein : formulation et intérêt dans la détermination d'un mécanisme réactionnel.
6 – Principe d'Ostwald et réaction en proportions stœchiométriques : intérêts pratiques. Choix d'un des deux pour déterminer un ordre partiel ou global.
7 – Cinétique formelle : exemple des réactions réversibles

Nom :	Note de cours (0, 2, 4 ou 6)	Note d'exercice(s) (sur 14) :

	Très insuffisant	Insuffisant	Moyen	Bien	Très bien
Rigueur scientifique	□	□	□	□	□
Connaissance du cours	□	□	□	□	□
Outils mathématiques	□	□	□	□	□
Réflexion	□	□	□	□	□
Rapidité	□	□	□	□	□

Question de cours N°

Nom :	Note de cours (0, 2, 4 ou 6)	Note d'exercice(s) (sur 14) :

	Très insuffisant	Insuffisant	Moyen	Bien	Très bien
Rigueur scientifique	□	□	□	□	□
Connaissance du cours	□	□	□	□	□
Outils mathématiques	□	□	□	□	□
Réflexion	□	□	□	□	□
Rapidité	□	□	□	□	□

Question de cours N°

Nom :	Note de cours (0, 2, 4 ou 6)	Note d'exercice(s) (sur 14) :

	Très insuffisant	Insuffisant	Moyen	Bien	Très bien
Rigueur scientifique	□	□	□	□	□
Connaissance du cours	□	□	□	□	□
Outils mathématiques	□	□	□	□	□
Réflexion	□	□	□	□	□
Rapidité	□	□	□	□	□

Question de cours N°